

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

08. 1. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2003年 1月10日

REC'D 27 FEB 2004

出願番号
Application Number:

特願2003-005007

WIPO PCT

[ST. 10/C]: [JP2003-005007]

出願人
Applicant(s):

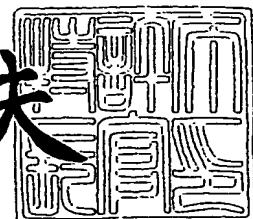
三井化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P1649M479

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内

【氏名】 丹 淳二

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内

【氏名】 武藤 泰弘

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内

【氏名】 太田 誠治

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100075524

【弁理士】

【氏名又は名称】 中嶋 重光

【選任した代理人】

【識別番号】 100070493

【弁理士】

【氏名又は名称】 山口 和

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 059846

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9807060

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】

オキシカルボン酸を単位として含む共重合ポリエステルであって、その全構成単位を100モル%とするとき、炭素数5以下のオキシカルボン酸単位が2～75モル%含まれ、かつ含有される全オキシカルボン酸単位のうち、その両隣接単位が共にオキシカルボン酸単位であるオキシカルボン酸単位のモル比率をS_{AA}とし、その両隣接単位が共にオキシカルボン酸単位でないオキシカルボン酸単位のモル比率をS_{BB}とするとき、

$$0.03 < S_{AA} / S_{BB} < 3.0$$

であることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】

(A) オキシカルボン酸を含む共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸1～50重量部

(B) 結晶性ポリエステル（但し（A）とは同一ではない）99～50重量部を溶融混合して得られる共重合ポリエステルであって、含有される全オキシカルボン酸単位に対して、両隣接単位が共にオキシカルボン酸単位であるオキシカルボン酸単位のモル比率をS_{AA}、両隣接単位が共にオキシカルボン酸単位でないオキシカルボン酸単位のモル比率をS_{BB}とするとき、

$$0.03 < S_{AA} / S_{BB} < 3.0$$

であることを特徴とする請求項1に記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】

オキシカルボン酸共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸（A）の全構成単位を100モル%とするとき、炭素数5以下のオキシカルボン酸単位が45～100モル%含まれ、かつ炭素数5以下のオキシカルボン酸単位と芳香族ジカルボン酸単位と炭素数4以下のジオール単位が合計で95モル%以上含有されることを特徴とする請求項2に記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項4】

オキシカルボン酸共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸（A）を構成する各単位が、オキシカルボン酸単位はグリコール酸であり、ジオール単位はエチレングリコールであり、芳香族ジカルボン酸単位はイソフタル酸、テレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸よりなる群から選ばれた少なくとも1種のジカルボン酸であることを特徴とする、請求項3に記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項5】

前記ポリエステル樹脂組成物の炭酸ガス透過係数 P_c が、下記式1を満たすことを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

$$P_c < (P_b + P_a \cdot F) / (1 + F) \quad (\text{式1})$$

但し、 P_a 、 P_b はそれぞれオキシカルボン酸共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸（A）、および結晶性ポリエステル（B）の炭酸ガス透過係数を表し、 F は下記式2で表され、式2中の ϕ_a は（A）ポリエステル樹脂の体積分率を示す。

$$F = 3 \phi_a \cdot P_b / (1 - \phi_a) \quad (2P_b + P_a) \quad (\text{式2})$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、オキシカルボン酸を含む特定のポリエステル樹脂組成物に関する。更に詳しくは、含まれるオキシカルボン酸単位が隣接する単位との結合において特定の関係にあり、ガスバリア性、機械物性、透明性、色相、耐熱性などにすぐれたオキシカルボン酸を含むポリエステル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

食品包装等に高分子材料を用いる場合、内容物の変質を防ぐためガス透過性が低いことが望まれている。ポリエステル樹脂のうちでは、ポリエチレンテレフタレートが成形性、機械物性、ガスバリア性のバランスが優れるため、各種の飲料容器などの食品包装材料に使用される例が多くなった。しかしながら、特に長期保存性が求められる食品包装に対しては、ポリエチレンテレフタレート樹脂をもつ

てしてもガスバリア性が必ずしも十分であるとはいえないかった。

【0003】

それを改良するために、オキシカルボン酸を共重合したポリエステル、例えばポリグリコール酸を利用した検討もなされてきた。米国特許4565851号には、ポリエチレンテレフタレートへのポリグリコール酸のブレンドによるガスバリア性の改良が開示されている。しかしながら、ポリエチレンテレフタレートとポリグリコール酸は混和性が悪いため、透明な樹脂組成物を得るのは難しく、外観が良好な包装材料を得るのは難しいという問題点も有している。

【0004】

また、特公平7-21107号では、オキシカルボン酸と芳香族ジカルボン酸を共重合したポリエステルとポリエチレンテレフタレート成分とをブレンドして用いているが、このオキシカルボン酸を含むポリエチレンイソフタレートはオキシカルボン酸を充分に多くは含んでおらず、樹脂組成物のガスバリア性の改良は不十分である。

【0005】

さらに特開昭59-215319号にはオキシカルボン酸を共重合したポリエチレンテレフタレートが開示されている。このポリエステルはポリエチレンテレフタレートに対してガスバリア性を改良するが、製造するには高温減圧下での長時間の重縮合が必要となり、オキシカルボン酸を高濃度共重合するのが困難であるだけでなく、色相が悪化し、耐熱性が低下する問題がある。

【0006】

【特許文献1】

米国特許4565851号公報

【特許文献2】

特公平7-21107号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、結晶性ポリエステルなみの優れた機械物性や色相、特に透明性および耐熱性を保持しながら、ガスバリア性を改質したポリエステル樹脂組成

物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、オキシカルボン酸を単位として含む共重合ポリエステルであって、その全構成単位を100モル%とするとき、炭素数5以下のオキシカルボン酸単位が2～75モル%含まれ、かつ含有される全オキシカルボン酸単位のうち、その両隣接単位が共にオキシカルボン酸単位であるオキシカルボン酸単位のモル比率をS_{AA}とし、その両隣接単位が共にオキシカルボン酸単位でないオキシカルボン酸単位のモル比率をS_{BB}とするとき、

$$0.03 < S_{AA} / S_{BB} < 30$$

であるポリエステル樹脂組成物を提供する。

【0009】

(A) オキシカルボン酸を含む共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸 1～50重量部、(B) 結晶性ポリエステル(但し(A)とは同一ではない) 99～50重量部を溶融混合して得られる共重合ポリエステルであって、含有される全オキシカルボン酸単位に対して、両隣接単位が共にオキシカルボン酸単位であるオキシカルボン酸単位のモル比率をS_{AA}、両隣接単位が共にオキシカルボン酸単位でないオキシカルボン酸単位のモル比率をS_{BB}とするとき、
0.03 < S_{AA} / S_{BB} < 30 であるリエステル樹脂組成物は、前記ポリエステル樹脂組成物の好ましい態様である。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のポリエステル樹脂組成物について、具体的に説明する。

本発明は、オキシカルボン酸を単位として含む共重合ポリエステルであって、その全構成単位を100モル%とするとき、炭素数5以下のオキシカルボン酸単位が2～75モル%含まれ、かつ含有される全オキシカルボン酸単位のうち、その両隣接単位が共にオキシカルボン酸単位であるオキシカルボン酸単位のモル比率をS_{AA}とし、その両隣接単位が共にオキシカルボン酸単位でないオキシカルボン酸単位のモル比率をS_{BB}とするとき、
0.03 < S_{AA} / S_{BB} < 30 で

あるポリエステル樹脂組成物を提供するものである。

【0011】

S_{AA}/S_{BB}は全オキシカルボン酸単位の内、連鎖したオキシカルボン酸ブロックと孤立したオキシカルボン酸単位との割合を示す指標である。S_{AA}/S_{BB}は、好ましくは0.03< S_{AA}/S_{BB}<30の範囲にあること、さらに好ましくは0.3< S_{AA}/S_{BB}<25の範囲にあることが望ましい。このような範囲のS_{AA}/S_{BB}を有するポリエステル樹脂組成物は、ガスバリア性が良好で、耐熱性が高く、透明性が良好である。

【0012】

本発明のS_{AA}/S_{BB}は、次の方法により求めることができる。まずポリエステル樹脂をそのまま、あるいはモノマー単位に加水分解した後に、NMRなどの方法により含有されるモノマー単位を決定する。さらにポリエステル樹脂のNMRにおいて、各構成単位シグナルの化学シフトがその結合パターン、すなわち隣接するモノマー単位によって異なることを利用して、各結合パターンの存在比を、シグナル強度比より求めることができる。

【0013】

本発明の炭素数5以下のオキシカルボン酸としては、グリコール酸、4-ヒドロキシ-n-酪酸、2-ヒドロキシイソ酪酸、5-ヒドロキシ-n-吉草酸、3-ヒドロキシプロピオン酸などを例示することができる。これらは単独で使用しても2種以上を混合して使用しても良い。更にその一部に乳酸を用いても良い。中でもグリコール酸、3-ヒドロキシプロピオン酸などが好ましく、特にグリコール酸が好ましい。

【0014】

ここで用いるオキシカルボン酸としては、オキシカルボン酸の单量体でも、環状单量体でも、または環状ないし鎖状の多量体でもかまわない。多量体の具体例としては、グリコライド、ラクタイドや各種ラクトン類が挙げられる。

【0015】

炭素数5以下のオキシカルボン酸単位は、2~75モル%含まれている好ましく、さらに好ましくは5~25モル%含まれていることが望ましい。

【0016】

前記した本発明のポリエステル樹脂組成物は、例えば（A）オキシカルボン酸を含む共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸 1～50重量部、好ましくは、3～45重量部、更に好ましくは5～40重量部と、（B）結晶性ポリエステル（但し（A）とは同一ではない） 99～50重量部、好ましくは97～55重量部、更に好ましくは95～60重量部を、所定のSAA/SBB値になるように溶融混合して得ることができる。

【0017】

このような方法によって得られる本発明のポリエステル樹脂組成物について、さらに詳しく説明する。

(A) オキシカルボン酸共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸

オキシカルボン酸共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸は、その全構成単位を100モル%とするとき、オキシカルボン酸単位を45～100モル%含み、好ましくは50～99モル%、更に好ましくは60～98モル%含む。残部はジカルボン酸とジオールから構成される。ジカルボン酸としては芳香族ジカルボン酸が、ジオールとしては炭素数4以下のジオールが、それぞれ好ましく用いられる。

【0018】

使用されるオキシカルボン酸としては、前記に例示したもののが好ましく用いられる。

【0019】

使用される芳香族ジカルボン酸としては、炭素数8～14の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。具体的にはイソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ースルホンビス安息香酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ースルフィドビス安息香酸、4,4'-オキシビス安息香酸などが例示される。中でもイソフタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸を使用することが好ましい。これらの芳香族ジカルボン酸は単独で使用しても、2種以上を混合して使用しても良い。

【0020】

使用される炭素数4以下のジオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,4-ブタンジオールが例示される。中でもエチレングリコールを使用することが好ましい。これらの炭素数4以下のジオールは単独で使用しても、2種以上を混合して使用しても良い。

【0021】

全構成単位を100モル%とするとき、本発明のオキシカルボン酸共重合ポリエステルは、上述のオキシカルボン酸単位、芳香族ジカルボン酸単位、炭素数4以下のジオール単位を合計で、好ましくは95モル%以上、より好ましくは97モル%以上、更に好ましくは99モル%以上含有することが好ましい。これらの単位以外にも、組成が範囲を外れない限り、下記に挙げた単位を含むことができる。

【0022】

含有してもよいジカルボン酸の単位としては、具体的に、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸が、また、含有してもよいジオール類の単位としては、具体的に、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ドデカメチレンジリコール、トリエチレンジコール、テトラエチレンジコールなどの脂肪族ジオール、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族ジオール、1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,2-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]スルホン、2,2-ビス(4- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビスフェノール類、ハイドロキノン、レゾルシンなどの芳香族基を含むジオール類が挙げられる。

【0023】

上述したオキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、ジオールの各単位以外にも、必要に応じてエステル形成能を有する官能数3以上のモノマー単位を0.001～2モル%含有してもよく、より好ましくは0.01～0.4モル%含有してもよい。

【0024】

官能数3以上のモノマー単位としては、3以上のカルボキシル基を有する多官能カルボン酸類、または3以上のヒドロキシル基を有する多官能アルコール類から導かれる単位、3以上のカルボキシル基およびヒドロキシル基を有する多官能ヒドロキシ酸類から導かれる単位が挙げられる。

【0025】

これらの中では、特に3以上のヒドロキシル基を有する多官能アルコール類から導かれる単位を含有するのが好ましい。具体的には、グリセリン、ジグリセリン、(トリスヒドロキシメチル)メタン、1,1,1-(トリスヒドロキシメチル)エタン、1,1,1-(トリスヒドロキシメチル)プロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールや、ソルビトール、グルコース、ラクトース、ガラクトース、フルクトース、サッカロースなどの糖類、1,3,5-トリスヒドロキシエトキシイソシアヌレートなどの窒素含有多価アルコールから導かれる単位が挙げられる。

【0026】

中でも、グリセリン、1,1,1-(トリスヒドロキシメチル)エタン、1,1,1-(トリスヒドロキシメチル)プロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールから導かれる単位から選ばれるのがより好ましい。

【0027】

本発明における(A)オキシカルボン酸共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸の還元粘度(IV)は、通常0.3～2.5、好ましくは0.4～2.0、更に好ましくは0.5～1.5である。

【0028】

上記ポリエステルのガラス転移温度は、通常20℃～90℃、好ましくは25℃～80℃、更に好ましくは30℃～70℃であることが望ましい。

【0029】

本発明の（A）オキシカルボン酸共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸は、ガスバリア性、透明性、機械特性が良好である限りどのような公知の方で製造された物であってもよい。

【0030】

エステル化ないしエステル交換反応で製造する際には、ジカルボン酸原料合計1モルに対して、ジオール原料1.01～3.5モル、好ましくは1.1～3.0モル、オキシカルボン酸原料を1.35モル～18モル、好ましくは2モル～18モル、より好ましくは3モル～18モルの割合で仕込み、反応させるのが好ましい。上記のエステル化ないしエステル交換反応は、公知の触媒を用いることも可能であるが、無触媒で行うのが好ましい。

【0031】**(B) 結晶性ポリエステル**

本発明の結晶性ポリエステル（B）（但し、（A）と同一ではない）は、ジカルボン酸とジオールを共重合することで得られ、具体的にはポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリトリメチレン-2,6-ナフタレート、ポリブチレン-2,6-ナフタレート、ポリヘキサメチレン-2,6-ナフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリトリメチレンイソフタレート、ポリブチレンイソフタレート、ポリヘキサメチレンイソフタレート、ポリ1,4-シクロヘキサンジメタノールテレフタレート、ポリブチレンアジペートテレフタレートの芳香族結晶性ポリエステルや、ポリ乳酸、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリブチレンアジペートサクシネートなどの脂肪族結晶性ポリエステルが挙げられる。

【0032】

芳香族結晶性ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレートなどのポリアルキレンフタレートを特に好ましく用いることができる。ま

たポリエチレン-2、6-ナフタレートも好ましく用いることができる。

【0033】

脂肪族結晶性ポリエステルとしては、ポリ乳酸が好ましい。ポリ乳酸は、乳酸-ヒドロキシカルボン酸共重合体や乳酸-脂肪族多価アルコール-脂肪族多塩基酸共重合体などのコポリ乳酸、及び、ポリ乳酸及び乳酸-ヒドロキシカルボン酸共重合体や乳酸-脂肪族多価アルコール-脂肪族多塩基酸共重合体が含まれる。

ポリ乳酸の原料としては、乳酸類及びヒドロキシカルボン酸類、脂肪族多価アルコール類、脂肪族多塩基酸類などが用いられる。乳酸類の具体例としては、例えば、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸又はそれらの混合物、又は、乳酸の環状2量体であるラクタイドを挙げることができる。

【0034】

上記の芳香族および脂肪族結晶性ポリエステル（B）は、結晶性が損なわれない限り他の芳香族および脂肪族ジカルボン酸単位やジオール単位を共重合しても構わない。また少量の三官能モノマー、すなわちヒドロキシル基やカルボキシル基を3以上有する単位を共重合していても構わない。

【0035】

含有してもよいジカルボン酸の単位としては、具体的に、フタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-スルホンビス安息香酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-スルフィドビス安息香酸、4,4'-オキシビス安息香酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸が挙げられる。

【0036】

含有してもよいジオール類としては、具体的に、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ドデカメチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールなどの脂肪族ジオール

、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族ジオール、1, 3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 2-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]スルホン、2, 2-ビス(4- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビスフェノール類、ハイドロキノン、レゾルシンなどの芳香族基を含むジオール類が挙げられる。

【0037】

上記のような結晶性ポリエステル(B)は単独で用いてもよいし、複数種類用いるのも構わない。また、これら上記に示される結晶性ポリエステル(B)は、通常のポリエステル樹脂を製造するのに一般的に採用されているいずれの方法に準じて製造されたものであっても良く、例えば、溶融重縮合により製造されたものでよい。さらに、上記の結晶性ポリエステル(B)は、固相重合されたものであってもよい。

【0038】

また、上記結晶性ポリエステル(B)の25℃のテトラクロロエタン/フェノール=1/1混合溶液中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は0.4dl/g以上であることが好ましく、0.5~2.0dl/gであることがより好ましい。

【0039】

なお、本発明においてポリエステル(B)の結晶性は、DSC(指差走査熱量計)で融解ピークが観測されるか否かにより判断される。ここで、DSCの融解ピークは、常圧の窒素あるいはヘリウム気流下で、樹脂組成物を溶融成形加工可能な温度で一度、溶融させた後、-10℃/分程度の冷却速度で室温まで急冷し固化させた後、再度溶融温度まで10℃/分の昇温速度で測定することにより得られる。融解ピーク温度は50~300℃の範囲にあることが好ましい。また、測定したピークの面積から融解熱が求められるが、その融解熱 $\Delta H_{f,b}$ は1(J/g)以上であることが好ましく、10(J/g)以上であることがより好ましい。

【0040】

さらに、上記のような結晶性ポリエステルとしては、一度使用された後に分別

回収されたポリエステル、特に回収されたポリエチレンテレフタレート樹脂も好適に用いることができる。

【0041】

本発明の S_{AA}/S_{BB} の算出方法を (A) グリコール酸単位 (以下 GA と略す)、イソフタル酸単位 (以下 IA) およびエチレングリコール単位 (以下 EG) から構成されるポリエステル樹脂と、(B) テレフタル酸単位 (以下 TA) およびエチレングリコール単位 (以下 EG) から構成されるポリエチレンテレフタレートから得られるポリエステル樹脂組成物を例として以下に具体的に説明する。

【0042】

この樹脂組成物において、GA は水酸基側が GA または IA または TA と、カルボキシル基側は GA または EG と結合できる。 ^{13}C -NMR で GA のメチン炭素のシグナルに注目すると、隣接基の違いによりそのシグナルは①GA-GA-GA、②EG-GA-GA、③GA-GA-IA および GA-GA-TA、④EG-GA-IA および EG-GA-TA の計 4 種類に分裂する。このシグナル強度比は隣接基の異なる GA 単位のモル存在比率と対応しており、それぞれ S_1 、 S_2 、 S_3 、 S_4 で表すこととする。即ち、全 GA 単位に対して、GA 単位の両隣接単位がともに GA 単位である割合が S_1 、GA 単位の両隣接単位がともに GA 酸単位でない割合が S_4 であるから、 $S_{AA} = S_1$ 、 $S_{BB} = S_4$ である。

オキシカルボン酸単位がグリコール酸以外であっても、同様にして S_{AA}/S_{BB} 値を算出することができる。

【0043】

本発明のポリエステル樹脂組成物は、その炭酸ガス透過係数 P_c が、下記式 1 を満たすことが好ましい。

$$P_c < (P_b + P_a \cdot F) / (1 + F) \quad (\text{式 } 1)$$

ここで、 P_a 、 P_b は、それぞれオキシカルボン酸共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸 (A)、および結晶性ポリエステル (B) の炭酸ガス透過係数を表し、F は下記式 2 で表され、式 2 中の ϕ_a は (A) ポリエステル樹脂

の体積分率を示す。

$$F = 3 \phi a \cdot P b / (1 - \phi a) (2 P b + P a) \quad (\text{式} 2)$$

【0044】

(式1) の右辺は、マトリックス相の(B) 成分中に球状の(A) 成分が分散している2成分系モデルのガス透過係数を数値的に求める式[Maxwell式：L. M. Robeson, et al., Die Angew. Makromol. Chem. 29/30, 47(1873)]である。本発明の範囲にあるポリエステル樹脂組成物のガス透過係数Pcは、Maxwellの式から予測される値に比べ非常に高いことから、(B) と(A) が適度にエステル交換しブロック共重合体の形を取っていることにより、ガスバリア性が単なる混合体に比べて向上していると考えられる。

【0045】

また、本発明のポリエステル樹脂組成物(C) のヘイズは5以下であることが好ましく、色相b値は10以下であることが好ましい。

【0046】

ポリエステル樹脂組成物の製造

本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法は、オキシカルボン酸共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸(A) と結晶性ポリエステル(B) とを溶融混合して得るのが好ましい。または、溶融混合後さらに固相重合を行って得るのが好ましい。

【0047】

溶融混合を行う温度は、オキシカルボン酸共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸(A) の流動温度以上、かつ結晶性ポリエステル(A) の融点以上の温度であればどの温度でも構わないが、180～300℃の温度範囲、好ましくは220～290℃の温度範囲であることが望ましい。また、溶融混合を行う時間は、30秒～4時間の間が好ましく、1分～2時間の間がより好ましい。

【0048】

この溶融混合を行う装置としては、一軸押出機、二軸押出機、プラストミル、ニーダーあるいは、攪拌装置、減圧装置の付いた反応器などが挙げられる。また、この溶融混合は不活性気体雰囲気下および/または減圧下で行われるのが望ま

しい。

【0049】

この中でも、フィード量を自在に変化させることができる装置を有する二軸押出機で行うのが好ましい。このような装置を用いるとフィード量を加減することにより、ポリエステル樹脂組成物の溶融混合の時間をコントロールすることが可能であり、容易に最適なランダム化率のポリエステル樹脂組成物を連続的に得ることができるため好ましい。

【0050】

これらの混合は、オキシカルボン酸共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸（A）と結晶性ポリエステル（B）以外に、触媒や安定剤の存在下でおこなわれても良い。触媒や安定剤は、オキシカルボン酸共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸（A）や結晶性ポリエステル（B）に、あらかじめ含有していてもよく、溶融混合の際に、添加しても構わない。触媒としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、あるいはマンガン、亜鉛、スズ、コバルト、チタン、アンチモン、ゲルマニウムなどの金属やそれらを含む有機・無機化合物が例示される。また、安定剤や着色防止剤としては、リン化合物やは、ヒンダードフェノール化合物などが例示される。

【0051】

これらの中では、特にリン化合物が好ましい。リン化合物としては、リン酸、亜リン酸、ポリリン酸などの無機リン化合物、トリメチルリン酸やジフェニルリン酸などのリン酸エステル化合物、トリフェニルホスファイト、トリス（2,4ジ-t-ブチルフェニル）ホスファイトなどの亜リン酸エステル化合物などがあげられる。このようなリン化合物を含有していると、少なくとも色相が良好な樹脂組成物が得られる。

【0052】

さらに、これらの混合は、オキシカルボン酸共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸（A）と結晶性ポリエステル（B）以外に両ポリエステルと反応性を有するカップリング剤を適宜量用いても良い。カップリング剤とは、ポリエステルの末端の水酸基やカルボキシル基と反応性を有する基を2個以上有する化

合物である。ポリエステルの末端の水酸基やカルボキシル基と反応性を有する基としては、酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、オキサゾリン基、カルボジイミド基が挙げられる。これらを持つ具体的な化合物としては、無水ピロメリット酸、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、エチレングリコールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ビスオキサゾリンが挙げられる。

【0053】

所定の S_{AA}/S_{BB} 値になるような溶融混合（溶融温度、溶融時間、溶融混合の装置などの溶融条件、混合条件など）は、オキシカルボン酸共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸（A）や結晶性ポリエステル（B）の混合比、組成、分子量、触媒や安定剤、カップリング剤の有無により、適宜選択される。例えば、ラボプラスミル、二軸押出機などの常圧条件で溶融混練を行う装置を用いて、IVが0.8 d¹/gのポリエチレンテレフタートと、IVが0.8 d¹/gのグリコール酸・イソフタル酸・エチレングリコール共重合体（グリコール酸含有量70モル%）からなるオキシカルボン酸共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸を、90対10の重量比で混合する場合には、280℃の温度範囲で、5分から15分の間、溶融混合されるのが好ましい。オキシカルボン酸の共重合比率の高いポリエステルを用いる場合、例えばポリグリコール酸を用いる場合には、さらに長時間溶融混合されるのが好ましく、オキシカルボン酸共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸および/または結晶性ポリエステル（B）の分子量がこれより大きい場合には、さらに長時間溶融混合されるのが好ましく、触媒が存在しないか失活している場合には、さらに長時間溶融混合されるのが好ましく、リン酸エステルなどの安定剤が存在している場合にも、さらに長時間溶融混合されるのが好ましい。また、より強混練な条件下では、より短時間で溶融混合されるのが好ましい。

【0054】

本発明に定める S_{AA}/S_{BB} 値を有するポリエステル樹脂組成物をより短い時間で効率的に得る方法としては、（A）および（B）のポリエステル樹脂をよ

り反応しやすい組成にすることが望ましい。その方法としては、例えば（B）としてポリエチレンテレフタレートを用いる場合、（A）としてイソフタル酸基や2, 6-ナフタレンジカルボン酸基などの芳香族ジカルボン酸基を共重合しているオキシカルボン酸共重合体を選ぶことが好ましい。

【0055】

さらに、溶融混合にて得られたポリエステル樹脂組成物は、さらに、その融点以下の温度で、減圧下あるいは不活性気流下にて20分～400時間の範囲で保持し、固相重合を行ってもよい。固相重合の方法は公知の方法を採用することができ、例えば、不活性ガス雰囲気下にポリエステル樹脂組成物のペレットまたは、フレーク、粉体を80℃～融解ピーク温度以下30℃の温度範囲の下に1～300分保つことにより予備結晶化を行った後、130℃～融解ピーク温度以下10℃の温度範囲で20分～400時間、好ましくは1時間～100時間、さらに好ましくは2時間～50時間保つことにより固相重合を行うことができる。固相重合を行った樹脂は、分子量が大きくなり、機械的強度の向上に寄与するとともに、低分子成分含有量が低減するため好ましい。

【0056】

また、本固相重合を行うことによってもエステル交換は進行する。従って、前記した好ましい溶融混合時間よりも短い時間で調整され S_{AA}/S_{BB} 値が本発明の範囲から外れる樹脂組成物についても、固相重合を行うことでさらに反応を進行させて S_{AA}/S_{BB} 値を本発明の範囲内に入れ、特性を向上させることができある。

上記のように溶融混合、または溶融混合したのち固相重合を行うことで、結晶性ポリエステルの機械強度や耐熱性、透明性を保持しながら、容易にガスバリア性などの特徴を付与することが可能となる。また、同一の組成だがランダム化が進行し過ぎたコポリエステルに比べ、耐熱性が高く色相が良好なポリエステル樹脂組成物を得ることができる。

【0057】

【実施例】

以下に本発明を実施例によってより具体的に説明するが、本発明はこれらの例

によって何ら制限されるものではない。

本発明における各物性および指標の測定方法は以下のとおりである。

【0058】

①組成

ポリエステル樹脂の組成は、ポリエステル樹脂をそのまま、あるいはそれをモノマー単位に加水分解した後に、NMRなどの方法によって含有されるモノマー単位を決定した。

後述する（製造例1）を例として組成の求め方を示す。

オキシカルボン酸共重合ポリエステル樹脂の組成は、重クロロホルム溶液の270MHzプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定することによって求めた。

各シグナルの帰属は以下の通りであり、

- ・ δ 3. 5 - 4. 0 ppm (0. 67H、ジエチレングリコールユニットのエーテル酸素隣接メチレン)
- ・ δ 4. 1 - 5. 1 ppm (13. 38H、グリコール酸ユニットのメチレン、エチレングリコールユニットのメチレンおよびジエチレングリコールユニットのエーテル酸素非隣接メチレン)
- ・ δ 7. 4 - 8. 8 ppm (4. 0H、イソフタル酸ユニットの環プロトン)

モノマー組成はシグナルの積分強度比より次のように算出される。

- ・ DEG = 0. 67 / 4 = 0. 17 ユニット
- ・ IA = 4. 0 / 4 = 1. 0 ユニット
- ・ EG = IA - DEG = 1. 0 - 0. 17 = 0. 83 ユニット
- ・ GA = (13. 38 - 4EG - 4DEG) / 2 = (13. 38 - 3. 33 - 0. 67) / 2 = 4. 69 ユニット

従って、GA / IA / EG / DEG

$$= 4. 69 / 1. 0 / 0. 83 / 0. 17 \text{ ユニット}$$

$$= 70. 1 / 15. 0 / 12. 5 / 2. 5 \text{ モル\%となる。}$$

製造例2についてもシグナルの帰属は同様であり、同様に組成を求めた。

【0059】

②SAA/SBB

SAA/SBBは、NMRにおいてオキシカルボン酸単位の両隣接単位がともにオキシカルボン酸単位である結合パターンを示すシグナルと、オキシカルボン酸単位の両隣接単位がともにオキシカルボン酸単位でない結合パターンを示すシグナルとの強度比より求めた。

GA、IA、EGおよびDEGから構成される共重合ポリエステル（A）と、TAおよびEGから構成される結晶性ポリエステル（B）から得られるポリエステル樹脂組成物の場合には、重クロロホルム／重トリフルオロ酢酸混合溶媒中で測定したポリエステル樹脂組成物の¹³C-NMRにおいて、グリコール酸の中心炭素が観測される61—62 ppmの領域に注目する。この領域では、同じグリコール酸炭素のシグナルが隣接する単位によって分裂し、大きく分けて61.27、61.40、61.53、61.72 ppmの四種が観測される。これらはそれぞれ、①GA-GA-GA、②EG-GA-GA、③GA-GA-IAあるいはGA-GA-TA、④EG-GA-IAあるいはEG-GA-TAに帰属される。SAA/SBBはシグナル①とシグナル④の強度比として求めた。

組成の異なるポリエステル樹脂組成物についても、同様の手法でSAA/SB Bが測定される。

【0060】

③還元粘度

ポリエステル樹脂の還元粘度IVは、フェノールとテトラクロルエタン混合溶液（重量比1/1）中、25℃で測定した。

【0061】

④融解ピーク温度

ポリエステル樹脂の融解ピーク温度は、示差走査型熱量計DSC-7型（パーキンエルマー社製）を用いて測定した。あらかじめよく乾燥させた樹脂から試料をサンプルパンに10mg秤量し、窒素雰囲気中、室温から280℃まで昇温（昇温速度320℃/分）して280℃で5分間保持した後、20℃まで急冷（降温速度320℃/分）して20℃で10分間保持し、次いで280℃までの昇温（昇温速度=10℃/分）過程で測定を行った。付属の解析ソフトで融解ピーク温度を求めた。

【0062】

⑤ガスバリア性

(1) 炭酸ガス透過係数

炭酸ガス透過係数は、それぞれの樹脂、樹脂組成物を溶融状態から0℃以下に急冷することで得られた厚さ50～100μmのプレスフィルムについて、ジーエルサイエンス社製GPM-250装置を用いて25℃で測定した。

(2) $(P_b + P_a \cdot F) / (1 + F)$

密度勾配管(23℃)により各成分の密度を求める。この密度を用いて(A)ポリエステル樹脂の体積分率 ϕ_a を求め、これと測定した炭酸ガス透過係数 P_a 、 P_b より $(P_b + P_a \cdot F) / (1 + F)$ を算出した。

製造例1において(A1)の密度は1420kg/m³、製造例2において(A2)は1407kg/m³、(B)PETは1350kg/m³であった。

【0063】

⑥透明性

ポリエステル樹脂の透明性は、樹脂組成物を溶融状態から0℃以下に急冷することで得られた厚さ200μmのプレスフィルムについて、日本電光社製ヘイスメーターを用いて23℃で測定した。

【0064】

⑦色相

フィルムの色相(b値)は、厚さ200μmのプレスフィルムについて、厚さ2mmのテフロン(登録商標)シートの上に固定し、ミノルタカメラ社製分光測色計CM-1000型を用いて測定した。

【0065】

(製造例1)

グリコール酸376.2g(4.95モル)、イソフタル酸111.0g(0.70モル)、エチレングリコール95.4g(1.54モル)を反応槽に仕込み、窒素雰囲気の常圧下、攪拌下に130～200℃で、生成する水を留去しながら約13時間、透明化するまでエステル化反応を行った。

得られたポリエステルオリゴマーを攪拌装置、留出管を装備したガラス製反応

器に仕込んだ。留出管は真空ポンプと減圧調整器からなる真空装置に接続されており、蒸発物を留去可能な構造となっている。ここにゲルマニウム系触媒（二酸化ゲルマニウム 6.7 wt %含有）を 2.10 g 添加した。まず窒素気流下 200℃で攪拌下約 30 分反応し、その後その系を 4 時間かけて 220℃まで昇温を開始し、反応終了まで 220℃を保った。また、昇温開始と同時に約 1 時間かけて約 0.8 Torr まで減圧にし、その後約 0.8~0.5 Torr の条件を保った。減圧開始から約 11.5 時間反応を行い、生成するエチレングリコールを系外に留去した。この重縮合反応の間、反応物の粘度は時間の経過とともに増大し、ポリエステル樹脂（A1）を得た。

【0066】

得られたポリエステル樹脂（A1）の還元粘度IVは、0.829 dl/gであった。また、このポリエステル樹脂（A1）中のグリコール酸、イソフタル酸、エチレングリコール、およびジエチレングリコールの各成分単位の組成はそれぞれ 70.1 モル%、15.0 モル%、12.5 モル%、および 2.5 モル%であった。

このポリエステル樹脂を約 40℃で約 20 時間減圧下に乾燥後、2 枚の真鍮板、アルミ板および離型フィルムの間に所定量をはさみ、200℃で溶融させ、10 MPa で 1 分間圧縮したのち、20℃の温度に設定した圧縮成形機で再び 10 MPa で圧縮冷却し、約 70 μm の厚みをもつプレスフィルムを作製した。得られたフィルムを用い、そのガスバリア性を測定した結果、炭酸ガス透過係数は 0.74 cm³·mm / (m² / day · atm) であった。

【0067】

(製造例 2)

実施例 1 と同様に、グリコール酸 250.0 g (3.29 モル)、イソフタル酸 136.5 g (0.82 モル)、エチレングリコール 117.3 g (1.89 モル) を仕込み、所定の方法でエステル化反応を実施した (9 時間)。その後、ゲルマニウム系触媒（二酸化ゲルマニウム 6.7 wt %含有）を 1.82 g 添加し、所定の方法で 9.5 時間反応を行い、ポリエステル樹脂（A2）を得た。

このポリエステル樹脂（A2）中のグリコール酸、イソフタル酸、エチレング

リコール、およびジエチレングリコールの各成分単位の組成はそれぞれ58.9モル%、20.5モル%、16.1モル%、および4.4モル%であった。得られたポリエステル樹脂（A2）について、製造例1と同様にガスバリア性を測定した結果、炭酸ガス透過係数は $1.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 / \text{day} \cdot \text{atm})$ であった。

【0068】

(実施例1)

真空乾燥機で充分に乾燥した市販のポリエチレンテレフタレート（T_m=252°C、[η]=0.82 dl/g）90重量部と、製造例1のポリエステル樹脂（A1）10重量部とを30~20mmφテーパー型二軸押出機（ハーケ社製）にて、シリンダ温度280°Cの条件で混合し、ストランドの透明感を観察しながら、フィード量を調整してポリエステル樹脂組成物を得た。得られたポリエステル樹脂組成物について、融解ピーク温度の測定を行った。結果を表1に示す。

【0069】

得られたポリエステル樹脂組成物について、重クロロホルム/重トリフルオロ酢酸混合溶媒中で測定した¹³C-NMRにおいて、61.27 ppmのシグナルをGA-GA-GAのシグナルとし、61.72 ppmのシグナルをEG-GA-IAのシグナルとしてその強度比からS_{AA}/S_{BB}を求めた。

【0070】

このポリエステル樹脂組成物を約70°Cで約20時間減圧下に乾燥後、2枚の真鍮板、アルミ板および離型フィルムの間に所定量をはさみ、280°Cで溶融させ、10 MPaで1分間圧縮したのち、0°Cの温度に設定した圧縮成形機で再び10 MPaで圧縮冷却し、厚み約70 μmのプレスフィルムを作製し 炭酸ガスバリア性を測定した。また、平均厚み200 μmのプレスフィルムを作成し、ヘイズおよび、色相（b値）を測定した。結果を表1に示す。

【0071】

(実施例2)

実施例1と同様に、ポリエチレンテレフタレート90重量部と製造例2のポリエステル（A2）10重量部を混合し、樹脂組成物を得た。実施例1と同様に成

形・評価を行った。結果を表1に示す。

【0072】

(実施例3)

真空乾燥機で充分に乾燥した市販のポリエチレンテレフタレート90重量部と、製造例1のポリエステル樹脂(A1)10重量部とを、ラボプラストミル(東洋精機社製)にて280℃、100rpmの条件で18分間溶融混合し、ポリエステル樹脂を得た。実施例1と同様に成形評価を行った。結果を表1に示す。

【0073】

(実施例4)

実施例3と同様に、ポリエチレンテレフタレート95重量部とポリグリコール酸(Tg:43℃、Tm:223℃、PMMA換算数平均分子量:10万(ヘキサフルオロー-2-プロパノール溶媒))5重量部を混合し、樹脂組成物を得た。実施例1と同様に成形・評価を行った。結果を表1に示す。

【0074】

(比較例1)

実施例3と同様に、ポリエチレンテレフタレート90重量部とポリグリコール酸10重量部を混合し、樹脂組成物を得た。実施例1と同様に成形・評価を行った。結果を表1に示す。実施例4に比べSAA/SBBの値が低く、ヘイズ値が高い。

【0075】

(比較例2)

グリコール酸エチル 16.7g、テレフタル酸ジメチル 93.2g、エチレングリコール59.6g、酢酸マンガン4水和物 0.08gを、攪拌装置、留出管を装備した反応器に仕込んだ。

反応器を充分に窒素置換を行った後、常圧窒素雰囲気下にて、160℃から220℃まで6時間かけて攪拌しながら昇温し、メタノールを留去しながらエステ0.12gをエチレングリコール1.58gに溶解させた状態で添加し、充分に窒素置換した後、常圧窒素気流下220℃で20分攪拌した。引き続き260℃まで80分かけ昇温させたのち、260℃で30分間保持し、その後、真

空ポンプを作動させ、1時間かけ1 Torrまで減圧、280℃までの昇温を行い、1 Torrの減圧条件にて4時間攪拌を続け重縮合を行った。以上のような重縮合反応後、系内に窒素ガスを導入して、常圧に戻し、反応容器からポリエステル樹脂を取り出した。得られたポリエステルは褐色に着色していた。得られたポリエステルは実施例1と同様の方法で評価を行った。結果を表1に示す。

このポリエステルはグリコール酸単位を4.6 wt %含んでおり、実施例4に近い組成のコポリマーであるが、S_{AA}/S_{BB}値が0でありブロック性が低く、実施例4に比べて融解ピーク温度が低く耐熱性が劣る。また、直接重合で製造しており、長時間の熱履歴を受けたため色相が悪い。

【0076】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
グリコール酸含有量 [mol%]	19	16	19	15	27	—
(A)組成 重量分率 A/A+B [wt%]	A1 10	A2 10	A1 10	PGA 5	PGA 10	—
(B)組成 重量分率 B/A+B [wt%]	PET 90	PET 90	PET 90	PET 95	PET 90	—
処理条件	押出機	押出機	アラストミル	アラストミル	アラストミル	重合
還元粘度 IV [dL/g]	0.698	0.778	0.643	0.623	0.573	0.522
¹³ C-NMR シグナル強度比 [%]	S1 29	27	29	46	72	0
	S2 25	22	20	22	10	3
	S3 24	27	27	23	16	2
	S4 22	24	23	8	2	95
S _{AA} /S _{BB} [a.u.]	1.3	1.1	1.2	5.8	36.0	0.0
融解ピーク温度 T _m [℃]	243.2	243.5	234.8	240.6	240.6	228.9
CO ₂ 透過係数 [cm ³ mm/m ² day atm]	15.1	15.3	15.5	18.9	13.2	18.5
(Pb+Pa·F)/(1+F)	22.6	22.7	22.6	24.4	22.8	—
透明性 Haze [%]	0.9	0.4	1.7	2.7	58.9	1.0
色相 (b値)	-1.05	-3.68	-1.23	-3.17	-0.16	17.43

S1: GA-GA-GA、S2: EG-GA-GA、S3: GA-GA-IA
S4: GA-GA-PA [PAはフタル酸系ユニット (IA+TA) である]

【0077】

【本発明の効果】

本発明は、ポリマー内に含まれるオキシカルボン酸量が特定のモル%範囲にあり、かつオキシカルボン酸同士が連続した単位と孤立したオキシカルボン酸単位のモル比率S_{AA}/S_{BB}が、特定の範囲にあるポリエステル樹脂組成物である。このような特定のS_{AA}/S_{BB}値を有することで、ガスバリア性が良好で、機械物性、耐熱性、透明性、色相のバランスに優れた樹脂組成物を供することができる。本樹脂組成物は、ガスバリア性を必要とするフィルムやプローチ器などの食品用包装材料、電子部品などの包装材料などに好適に用いることができる。

本ポリエステル樹脂組成物は、好ましくはオキシカルボン酸を共重合しないし単独重合したポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂とから得ることができる。
。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 結晶性ポリエステルなみの優れた機械物性や色相、特に透明性および耐熱性を保持しながら、ガスバリア性を改質したポリエステル樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 オキシカルボン酸を単位として含み、その全構成単位を100モル%とするとき、C5以下のオキシカルボン酸単位が2～75モル%含まれ、その両隣接単位が共にオキシカルボン酸単位であるオキシカルボン酸単位のモル比率をS_{AA}とし、その両隣接単位が共にオキシカルボン酸単位でない単位のモル比率をS_{BB}とするとき、 $0.03 < S_{AA} / S_{BB} < 3.0$ であるポリエステル樹脂組成物。

(A) オキシカルボン酸を含む共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸1～50重量部と、(B) 結晶性ポリエステル99～50重量部を溶融混合して得られ、所定のS_{AA}/S_{BB}値を有するポリエステル樹脂組成物は、本発明の好ましい態様である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-005007
受付番号	50300036628
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成15年 1月14日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 1月10日

次頁無

特願2003-005007

出願人履歴情報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏 名 三井化学株式会社

2. 変更年月日 2003年11月 4日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区東新橋一丁目5番2号
氏 名 三井化学株式会社